

01.11:2004

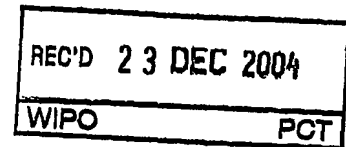
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 2 5 4 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 7 2 5 4 4]



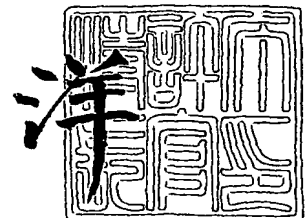
出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 255760
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 道上 正
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 柴山 寧子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 佐野 智久
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100085006
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 世良 和信
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100549
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 川口 嘉之
 【連絡先】 03-3669-6571
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106622
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 和久田 純一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066073
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナーにおいて、

(i) 該結着樹脂がポリエステルユニットを含有しており、

(ii) 該トナーの重量平均粒径が $5.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ であり、

(iii) 該トナーの真比重が $1.3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ であり、

(iv) 該トナーの磁場 796 kA/m における飽和磁化が $20 \sim 35 \text{ Am}^2/\text{kg}$ で

あり、

(v) 該トナーの 100 kHz における温度に依存した誘電正接 ($\tan \delta$) が、下記式 (1) を満足することを特徴とする磁性トナー。

【数 1】

$$(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.20 \quad (1)$$

($\tan \delta_H$; トナーのガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$) + 10°C での誘電正接

$\tan \delta_L$; トナーのガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$) - 10°C での誘電正接)

【請求項 2】

前記トナーの 100 kHz 、 40°C における誘電正接が $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の磁性トナー。

【請求項 3】

前記トナーの 100 kHz 、 40°C における誘電率が $15 \sim 40 (\text{pF/m})$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の磁性トナー。

【請求項 4】

前記磁性体の平均粒径が $0.08 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 5】

前記トナーの分子量分布において、分子量 1 万以下の成分を 30 質量%以上含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 6】

前記結着樹脂が、軟化点の異なる 2 種以上の樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の磁性トナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】磁性トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法又はトナージェット方式記録法を利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来電子写真法としては、光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙のごとき転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧あるいは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得る方法が知られている。

【0003】

トナーを現像する方法においては、キャリアを必要とせず、装置の小型化が有利な点で磁性トナーを用いた磁性一成分現像方式が好ましく用いられる。磁性一成分現像方式に用いるトナー中には、微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、この存在状態がトナーの流動性及び摩擦帯電性に大きく影響する。

【0004】

磁性トナーにおいては、ドット再現性などを向上させるために小粒径化を行なう。この場合、帯電特性と磁気特性のバランスを良くするため、従来は添加する磁性体の量を増やすことにより対応している。しかしこの場合、以下に述べる問題が生じる。1つには、トナー中での結着成分が相対的に減量することで、低温定着性が阻害されるようになる。2つめにはトナーの飽和磁化量及び真比重の増加に伴い流動性が低下しやすくなり、トナー担持体上での穂立ち状態が凝集体として存在しやすくなるため、適切な穂立ち状態を形成することが難しくなる。このため潜像担持体への現像時にトナーが凝集体で挙動するようになる。その結果尾引き現象などの画質劣化や、潜像へのトナー載り量の増加により定着時に画像がつぶれる画質劣化や、消費量の増大などの問題を引き起こしやすくなる。これらの問題に対し、磁性トナーの現像性向上の目的で、トナーの誘電特性を制御する試みがなされている。例えば、誘電正接を調整することで磁性体の分散性を向上したトナーが知られている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この場合、ある一定環境での帯電特性の安定化には効果が見られるが、トナーを小粒径化したり、磁性体量を減量した場合などには、環境変動及び経時変化に伴う帯電特性の安定化は十分なものとはいえない。

【0005】

また、高温域及び常温域における誘電正接の比を規定し、環境による帯電性の変化を小さくするトナーが知られている（例えば、引用文献2参照）。しかし、この場合も、磁性トナーの環境安定性及び低消費量化については十分なものとはいえない。

【0006】

【特許文献1】特開平10-221881号公報

【特許文献2】特開平6-118700号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述のごとき問題点を解決したトナーを提供することを課題とする。具体的には、使用環境によらず安定した画像濃度が得られる磁性トナーであり、低温定着性に優れ、定着時での画像劣化が少なく、高着色力で、トナー消費量も少ない磁性トナーを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、トナーの真比重、磁化量及び誘電特性を規定することにより、低温定着に優れ、且つ環境によらず安定した帯電特性を有する磁性トナーが得られることを見出し

、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち本発明は、以下のとおりである。

- (1) 少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナーにおいて、
- (i) 該結着樹脂がポリエステルユニットを含有しており、
 - (i i) 該トナーの重量平均粒径が $5.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ であり、
 - (i i i) 該トナーの真比重が $1.3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ であり、
 - (i v) 該トナーの磁場 796 kA/m における飽和磁化が $20 \sim 35 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、
 - (v) 該トナーの 100 kHz における温度に依存した誘電正接 ($\tan \delta$) が、下記式 (1) を満足することを特徴とする磁性トナー。

【数1】

$$(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.20 \quad (1)$$

($\tan \delta_H$; トナーのガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$) + 10°C での誘電正接
 $\tan \delta_L$; トナーのガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$) - 10°C での誘電正接)

- (2) 前記トナーの 100 kHz 、 40°C における誘電正接が $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ であることを特徴とする (1) に記載の磁性トナー。
- (3) 前記トナーの 100 kHz 、 40°C における誘電率が $15 \sim 40 (\text{pF/m})$ であることを特徴とする (1) 又は (2) に記載の磁性トナー。
- (4) 前記磁性体の平均粒径が $0.08 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする (1) ~ (3) の何れかに記載の磁性トナー。
- (5) 前記トナーの分子量分布において、分子量 1 万以下の成分を 30 質量%以上含有することを特徴とする (1) ~ (4) の何れかに記載の磁性トナー。
- (6) 前記結着樹脂が、軟化点の異なる 2 種以上の樹脂を含有することを特徴とする (1) ~ (5) の何れかに記載の磁性トナー。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、使用環境によらず安定した画像濃度が得られる磁性トナーであり、低温定着性に優れ、定着時での画像劣化が少なく、高着色力で、トナー消費量も少ない磁性トナーを提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナーにおいて、該結着樹脂がポリエステルユニットを含有しており、該トナーの重量平均粒径が $5.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ であり、該トナーの真比重が $1.3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ であり、該トナーの磁場 796 kA/m における飽和磁化が $20 \sim 35 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、該トナーの 100 kHz における温度に依存した誘電正接 ($\tan \delta$) が、下記式 (1) を満足することを特徴とする磁性トナーである。

【数2】

$$(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.20 \quad (1)$$

($\tan \delta_H$; トナーのガラス転移温度 (°C) + 10°C での誘電正接
 $\tan \delta_L$; トナーのガラス転移温度 (°C) - 10°C での誘電正接)

【0012】

従来、磁性トナーにおいて誘電正接の値は帯電量の保持のしやすさを表す指標として用いられてきた。この値が低いほど電荷保持能が高いトナーとなり得る。

【0013】

一方、本発明では、電場内でのトナーの帯電特性の安定性を表す指標として、誘電正接の値を利用する。特にトナー担持体から潜像担持体への現像過程における環境の変動、具体的には温度や湿度、印加されるバイアスなどが変化した場合に帯電特性が変化する割合を定量的に示す指標として、誘電正接の値を用いる。

【0014】

本発明者らの研究により、トナーのガラス転移温度前後での誘電正接の変化率と、現像環境の変動による帯電特性の変化とが高い相関を示すという知見が得られた。それによると、誘電正接の値は、トナー中での着色剤の分散状態の影響を主に受け、特に磁性トナーの場合には、磁性体の分散状態の影響を主に受ける。そこで、同一の材料で比較した場合、磁性体の分散性を向上させることにより、誘電正接の値は低い値を取るようになる。また誘電正接の値は、温度が上がるに従い大きな値を取る傾向があり、特に磁性体の添加量が少なくなるに従い、この変化が大きくなる。これはトナー中での磁性体含有量が相対的に低くなることにより、磁性体の分散状態が帯電特性に大きな影響を及ぼすためと考えられる。そこで、トナーのガラス転移温度前後、つまりは通常状態と弱熔融状態における誘電正接を比較した変化率から現像安定性の評価の指標とすることにした。

【0015】

本発明において、温度に依存した誘電正接 ($\tan \delta$) は、上記式 (1)、より好ましくは、下記式 (2) を満足するとよい。

【数3】

$$(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.15 \quad (2)$$

($\tan \delta_H$; トナーのガラス転移温度 (°C) + 10°C での誘電正接
 $\tan \delta_L$; トナーのガラス転移温度 (°C) - 10°C での誘電正接)

【0016】

ここで、誘電正接を測定する基準として周波数を 100 kHz としたのは、低周波数の場合は結着樹脂のガラス転移温度の影響が大きくなることでガラス転移温度前後での誘電正接の変化率が大きくなりすぎ、一方高周波数の場合は、誘電正接の変化率が小さくなりすぎ、分散性の影響を見ることが難しくなるためである。そこで、磁性体の分散性を評価する上では、100 kHz における誘電正接の値を規定することが好ましい。

【0017】

温度に依存した誘電正接の変化率 ($\tan \delta_H - \tan \delta_L$) / $\tan \delta_L$ は 0.20 より大きくなると、トナーの帯電特性が温度、湿度及び現像条件などの環境変動により大きく影響を受けることになることから、0.20 より小さい方が望ましい。

【0018】

温度に依存した誘電正接の変化率を制御するためには、トナー中での磁性体の微分散性

を制御する必要がある。具体的には、磁性体を小粒径化する、磁性体の粒度分布を制御する、磁性体合成後に機械的処理を行なうことで磁気凝集性を抑える、磁性体に無機物又は有機物を被覆し流動性を向上させる、などの磁性体からの改良が挙げられる。またトナー製造時の原材料混合工程において、結着樹脂や離型剤などの粒度を細かくする、混合時間を長くするなどの混合工程による改良が挙げられる。更には熱溶融混練時において、混練温度を結着樹脂の軟化点以上に調整し溶融物の粘度を制御する、混練溶融物の冷却方法を調整する方法が挙げられる。また、上記各方法を組み合わせてもよい。これにより、本発明で規定する式(1)を満足する誘電特性を有するトナーを得ることができる。

【0019】

本発明において、磁性トナーの真比重は $1.3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ であり、且つ磁場 96 kA/m における飽和磁化量は $20 \sim 35 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である。真比重が 1.7 g/cm^3 より大きい、又は飽和磁化量が $35 \text{ Am}^2/\text{kg}$ より大きい場合、つまり磁性体が比較的多量に含有されている場合は、磁気凝集性により必要過多のトナーが現像されやすくなり、定着時の画像劣化や消費量の増大などの問題が起こり、低温定着性も悪い。一方、真比重が 1.3 g/cm^3 より小さい、又は飽和磁化量が $20 \text{ Am}^2/\text{kg}$ より小さい場合、つまり磁性体の量が少ない場合には、トナー担持体上での穂形成能が低下しすぎ、画質の劣化が生じやすい。また温度に依存した誘電正接の変化率が大きくなりすぎ、環境による帯電特性の変化が大きくなる。

【0020】

本発明において結着樹脂は、ポリエステル樹脂を主成分とする。

ポリエステル樹脂は元来シャープメルト性に優れ、低温定着性の面で有利であるとともに、トナー製造時の熱溶融混練過程での磁性体の分散性に優れるものである。またトナーの誘電率に関しても比較的高くすることが可能であり、本発明における誘電特性の制御を行なう上で好適な樹脂である。

【0021】

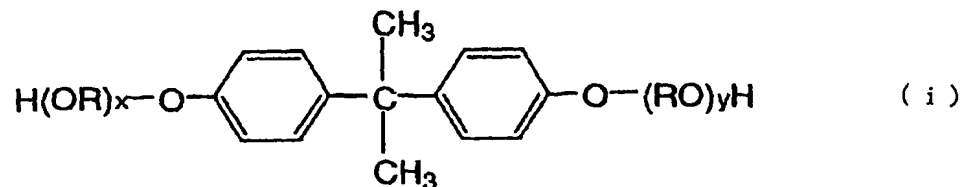
ポリエステル樹脂は、多価アルコールと多塩基酸との縮重合により生成する樹脂であり、ポリエステル樹脂成分のモノマーとしては以下のものが挙げられる。

【0022】

二価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また下記(i)式で表されるビスフェノール誘導体、及び下記(ii)式で示されるジオール類が挙げられる。

【0023】

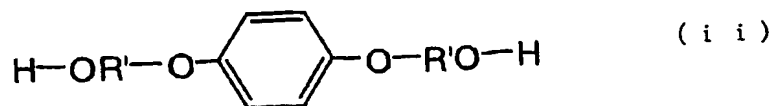
【化1】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0024】

【化2】



(式中、R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ 、又は $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ を示す。)

【0025】

また、二価のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物；またさらに炭素数6～18のアルキル基またはアルケニル基で置換されたコハク酸若しくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

【0026】

また、ポリエステル樹脂のその他のモノマーとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、さらには例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸類等が挙げられる。

【0027】

本発明における結着樹脂としては、ポリエステル樹脂成分とスチレンーアクリル系樹脂成分を含むハイブリッド樹脂も好適なものとして挙げられる。
ハイブリッド樹脂において、スチレンーアクリル系樹脂成分を生成するためのビニル系モノマーとしては次のようなものが挙げられる。

【0028】

スチレン系モノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体が挙げられる。

【0029】

またアクリル酸系モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸及びアクリル酸エステル類や、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸及びそのエステル類や、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0030】

さらに、スチレン-アクリル系樹脂のモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0031】

またスチレン-アクリル系樹脂成分には、ビニル重合が可能な種々のモノマーを必要に応じて併用することができる。このようなモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソブチルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸の酸無水物；該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0032】

また、上記スチレン-アクリル系樹脂成分は、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。架橋性モノマーには、例えば芳香族ジビニル化合物、アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、ポリエステル型ジアクリレート類、及び多官能の架橋剤等が挙げられる。ここで、芳香族ジビニル化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が挙げられる。アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えばエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えばジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えばポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられる。ポリエステル型ジアクリレート類としては、例えば商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。多官能の架橋剤としては、例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチ

ロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

【0033】

これらの架橋性モノマーは、他のモノマー成分100重量%に対して、0.01~10重量%（さらに好ましくは0.03~5重量%）用いることができる。またこれらの架橋性モノマーのうち、定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）や、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0034】

また上記スチレンーアクリル系樹脂成分は、重合開始剤を用いて製造された樹脂であっても良い。このような重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピロニトリル）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサノールカルボニトリル）、2-カーバモイルアゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロパン）、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2, 2'-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ブタン、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルキミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、イソブチルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルデカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*m*-トリオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエイト、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

【0035】

上記ハイブリッド樹脂は、ポリエステル樹脂成分及びスチレンーアクリル系樹脂成分が直接又は間接的に化学的に結合している樹脂であり、上述のポリエステル樹脂成分、スチレンーアクリル系樹脂成分、及びこれらの樹脂成分の両方と反応し得るモノマー成分から構成される。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちスチレンーアクリル系樹脂成分と反応し得るものとしては、例えばフマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

【0036】

スチレンーアクリル系樹脂成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有するものや、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0037】

ハイブリッド樹脂を得る方法としては、先に挙げたポリエステル樹脂及びスチレン-アクリル系樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方若しくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0038】

本発明の効果を満足するさせるためには、ハイブリッド樹脂成分中にポリエステル樹脂成分が60質量%以上、好ましくは80質量%以上含有されているとよい。

【0039】

本発明において、ポリエステル樹脂及び/またはハイブリッド樹脂は3価以上の多価カルボン酸及び/又は3価以上の多価アルコールで架橋された樹脂を含有することが、低温定着性と耐高温オフセット性の両立を達成するために好ましい。

【0040】

また本発明においては、分子量1万以下の低分子量成分を30質量%以上含有しているとよい。また、本発明においては、磁性体の分散性を制御する上で、軟化点の異なるポリエステル樹脂またはハイブリッド樹脂が2種以上混合されているとよい。

【0041】

本発明のトナーで使用される磁性体としては、従来公知の磁性材料が用いられる。磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属あるいはこれらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金；及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0042】

具体的には、四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄カドミニウム(CdFe_2O_4)、酸化鉄ガドリニウム($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄銅(CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄ニッケル(NiFe_2O_4)、酸化鉄ネオジム(NdFe_2O_3)、酸化鉄バリウム($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム(MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン(MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン(LaFeO_3)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が挙げられる。本発明では磁性材料として、少なくとも磁性鉄を含有し、必要に応じて一種又は二種以上の他の金属を任意に選択して使用することが可能である。

これらの磁性材料の795.8kA/m(10kエルステッド)印加での磁気特性は、抗磁力が1.5kA/m~12kA/m、飽和磁化が50~200Am²/kg(好ましくは50~100Am²/kg)、残留磁化が2~20Am²/kgのものが好ましい。磁性材料の磁気特性は、25℃、外部磁場796kA/mの条件下において振動型磁力計、例えばVSM P-1-10(東英工業社製)を用いて測定することができる。

【0043】

本発明の磁性トナーでは、磁性体として磁性酸化鉄を用いることが好ましい。例えば四三酸化鉄や γ -三二酸化鉄の微粉末が挙げられる。

【0044】

本発明において、トナーの磁場796kA/mにおける飽和磁化量が20~35Am²/kgとなるように、磁性体の磁気特性及び添加量を制御するとよい。

【0045】

本発明において、磁性体の平均粒径は0.08 μm 以上0.3 μm 以下であることが好ましい。0.08 μm 以下になると、磁性体自身が赤みを帯びることによりトナーの色味も赤みを増してしまうとともに、結着樹脂中での微分散性が悪化する事で、誘電正接の変化する率が低くなり、上記式(1)を満足するよう適正範囲に制御することが難しくなる。

【0046】

また本発明においては、磁性体の内部及び／または表面に、ケイ素、亜鉛、チタンなどの異種金属を含有させるとよい。これは磁気凝集性を低下させることができ、トナー中の磁性体の分散性を向上させることができるからである。

【0047】

また本発明の磁性体は、磁性体合成後のスラリー状態において、機械的シエアをかけ磁気凝集力を低減させておくことが好ましい。このような処理を行なうことで、トナー製造時の微分散性が飛躍的に向上するからである。

【0048】

本発明においては必要に応じて他の着色剤を含有することもできる。着色剤としては、カーボンブラックやその他従来より知られている顔料や染料を一種又は二種以上用いることができる。

【0049】

本発明においては、他の添加剤を必要に応じてトナー粒子に添加することも可能である。このような他の添加剤としては、トナー粒子の内部に添加することが従来より知られている種々の添加剤を用いることができ、離型剤や電荷制御剤等が挙げられる。

【0050】

上記離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の、脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックス等の、脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和直鎖脂肪酸類；プランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸類；ステアリル類；プランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール類；ソルビトール等の多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、フウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリド等の、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物；植物性油脂の水素添加等によって得られる、ヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物；炭素数12以上の長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルカルボン酸；等が挙げられる。

【0051】

本発明において特に好ましく用いられる離型剤としては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。このような脂肪族炭化水素系ワックスとしては、例えば、アルキレンを高圧化でラジカル重合し、又は低圧化でチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス及びそれを水素添加して得られる合成炭化水素ワックス；これらの脂肪族炭化水素系ワックスをプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により分別したもの；が挙げられる。

【0052】

上記脂肪族炭化水素系ワックスの母体としての炭化水素としては、例えば、金属酸化物

系触媒（多くは二種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの（例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物）；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレン等のアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素；が挙げられる。このような炭化水素の中でも、本発明では、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であることが好ましく、特にアルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素がその分子量分布からも好ましい。

【0053】

本発明において離型剤は、離型剤を含有するトナー粒子を示差走査熱量計で測定したときに、得られるDSC曲線において70～140℃の領域に吸熱メインピークが現れるようにトナー粒子に含まれていることが、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の点で好ましい。

【0054】

上記吸熱ピーク温度は、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7を用い、ASTM D3418-82に準じて測定することができ、上記のピークが出現する温度は、融点やガラス転移点、及び重合度等を適切に調整された離型剤を用いることによって調整することが可能である。なお、上記DSC-7は、上記ピーク温度の他、結着樹脂のガラス転移点、軟化点、ワックスの融点等の、トナー粒子やトナー粒子材料の熱的物性を示す温度の測定に適用することができる。

【0055】

本発明において離型剤として使用できるワックスの具体的な例としては、ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）、ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）、サゾールH1、H2、C80、C105、C77（シューマン・サゾール社）、HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12（日本精錬株式会社）、ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋ペトロライト社）、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラルカNODAにて入手可能）等が挙げられる。

【0056】

離型剤は、結着樹脂100質量部あたり2～15質量部の割合でトナー粒子中に含まれることが、定着性、帯電特性の点から好ましい。

【0057】

本発明のトナーには、その帯電性を安定化させるために上述したように、電荷制御剤を用いることができる。電荷制御剤は、電荷制御剤の種類や他のトナー粒子構成材料の物性等によっても異なるが、一般にトナー粒子中に結着樹脂100質量部当たり0.1～10質量部含まれることが好ましく、0.1～5質量部含まれることがより好ましい。このような電荷制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

【0058】

トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩；が挙げられる。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体；等が挙げられる。トナーを正帯電性に制御するものとしては、例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及び

これらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リタングステン酸、リノモリブデン酸、リタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート；等が挙げられる。本発明ではこれらの一種又は二種以上組み合わせる用いることができる。トナーを正帯電性に制御するものとしては、これらの中でもニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩等の電荷制御剤が特に好ましく用いられる。

【0059】

より具体的には、負帯電用として、例えば S p i l o n B l a c k T R H、T-7、T-95（保土谷化学社）、BONT RON（登録商標）S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89（オリエント化学社）がより好ましいものとして挙げられ、正帯電用として、例えば TP-302、TP-415（保土谷化学社）、BONT RON（登録商標）N-01、N-04、N-07、P-51（オリエント化学社）、コピーブルー PR（クラリアント社）が好ましいものとして挙げられる。

【0060】

なお、本発明のトナーはトナー材料の物性等の観点から、荷電制御剤として負帯電性のものが好ましく、特にアゾ系鉄錯体が結着樹脂及び磁性体との分散性の点から好ましく使用される。

【0061】

本発明のトナーは、周波数 100 kHz で測定した誘電正接 ($\tan \delta$) が $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ の範囲にあることが好ましい。誘電正接がこの範囲にあると、トナー中の磁性体の分散性が良好となり、環境による帯電特性の変動を抑制しやすくなる。さらに本発明においては、40℃における周波数 100 kHz でのトナーの誘電率が 15～40 であると好ましい。

【0062】

このように、誘電正接の値や誘電率を制御することで、帯電安定性を飛躍的に向上させることができる。誘電率を 15 より小さくすると、トナーの帯電量が高くなりすぎ、低湿環境下などで安定した画像特性を有することが難しくなる。また誘電率が 40 より大きくなると、トナーの帯電の立ち上がりが遅くなるとともに、放置による帯電量の低下も起こりやすくなる。

【0063】

本発明のトナーは、上述したトナー粒子に、トナーの種類に応じた種々の材料を外添して用いられる。外添される材料としては、例えば無機微粉体等のようにトナーの流動性を向上させる流動性向上剤や、金属酸化物微粒子等のようにトナーの帯電性を調整するための導電性微粉体等の外添剤が挙げられる。

【0064】

上記流動性向上剤としては、トナー粒子に外添することによりトナーの流動性を向上し得るものが挙げられる。このような流動性向上剤としては、例えばフッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ；これらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナ；等が挙げられる。

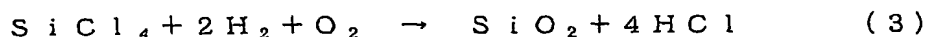
【0065】

流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましい。流動性向上剤は、流動性向上剤の種類によって異なるが、例えばトナー粒子 100 質量部に対して 0.01～8 質量部を配合することが好ましく、0.1～4 質量部を配合することがより好ましい。

【0066】

好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。このようなシリカは、例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するので、基礎となる反応式は次のような式(3)で示されるものである。

【化3】



【0067】

この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、本発明で流動性向上剤として利用されるシリカ微粉体はそれらも包含する。その粒径は、平均一次粒径として0.001~2 μm の範囲内であることが好ましく、特に0.002~0.2 μm の範囲内であることがより好ましい。

【0068】

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下のような商品名で市販されているもの、すなわちAEROSIL(日本アエロジル社)130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、COK84; Ca-O-SiL(CABOT Co.社)M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5; Wacker HDK N 20(WACKER-CHEMIE GMBH社)V15、N20E、T30、T40; D-C Fine Silica(ダウコーニングCO.社); Fransol(Fransil社)等が挙げられる。

【0069】

本発明では、上記シリカ微粉体は、疎水化処理されていることが好ましい。また上記シリカ微粉体は、メタノール滴定試験によって測定される疎水化度が30~80度の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが、環境変動に対しても安定したトナー物性を発現させる上で特に好ましい。なお上記疎水化度は、水中で攪拌されている所定量のシリカ微粉体にメタノールを滴下し、シリカ微粉体の沈降終了時におけるメタノール及び水の液状混合物中におけるメタノールの百分率として表される。シリカ微粉体の疎水化方法としては、例えばシリカ微粉体と反応し、又はシリカ微粒子に物理吸着する有機ケイ素化合物やシリコンオイルでシリカ微粒子を化学的に処理する方法が挙げられる。より好ましくは、有機ケイ素化合物による疎水化処理である。ここで、上記有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルククロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アシルジメチルククロルシラン、アシルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブロムメチルジメチルククロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルククロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当り2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位においてSiに結合する水酸基を有するジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらは一種あるいは二種以上の混合物で用いられる。

【0070】

シリカ微粉体の疎水化処理においては、上記有機ケイ素化合物の中でもさらに窒素原子を有するシランカップリング剤の一種又は二種以上を用いることが可能である。このような含窒素シランカップリング剤としては、例えばアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、

ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルグループプロピルフェニルアミン、トリメトキシシリルグループプロピルベンジルアミン等が挙げられる。

【0071】

なお本発明において、好ましいシランカップリング剤としてはヘキサメチルジシラザン(HMDS)が挙げられる。

【0072】

またシリカ微粉体の疎水化処理で好ましく使用されるシリコンオイルとしては、25℃における粘度が0.5~10000センチストークスであることが好ましく、1~1000センチストークスであることがより好ましく、10~200センチストークスであることがより一層好ましい。また、特に好ましいシリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが挙げられる。

【0073】

シリコンオイルを用いるシリカ微粉体の表面疎水化処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法；ベースとなるシリカ微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法；適当な溶剤にシリコンオイルを溶解又は分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法；が挙げられる。

【0074】

シリコンオイルによってシリカ微粉体の表面疎水化処理を行なう場合では、シリコンオイルの処理後にシリカ微粉体を不活性ガス中で200℃以上（より好ましくは250℃以上）に加熱し、表面のコートを安定化させることがより好ましい。

【0075】

本発明においては、シリカ微粉体の表面疎水化処理に、前述したシランカップリング剤及びシリコンオイルの両方を用いることが可能であり、このような表面疎水化処理方法としては、シリカ微粉体を予めシランカップリング剤で処理した後にシリコンオイルで処理する方法、又はシリカ微粉体をシランカップリング剤とシリコンオイルで同時に処理する方法等が挙げられる。

【0076】

本発明のトナーは、その製造方法については特に限定されないが、前述した結着樹脂、磁性体、及び必要に応じて他の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、溶融混練物を冷却固化し、その後、固化物を粉碎し、粉碎物を分級することによりトナー粒子を得る方法が好ましい。このトナー粒子と流動性向上剤等の外添剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により必要に応じて十分混合することにより得ることができる。

【0077】

また本発明のトナーを製造するに当たって、分級はトナー粒子生成後の任意の時期に行なうことができ、例えば外添剤との混合後に分級を行っても良い。また、生成したトナー粒子に、例えば機械的又は熱的等の適切な衝撃を加え、トナー粒子の粒子形状を制御（より具体的には球形化）しても良い。

【0078】

本発明においては、上記固化物を粉碎する方法としては、機械的衝撃力を加える方法が好ましい。機械的衝撃力を与える処理としては、例えば川崎重工業（株）製粉碎機KTM、ターボ工業（株）製ターボミルのごとき機械式粉碎機を用いる方法、及びホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや、奈良機械製作所製のハイブリダイゼーション

システム等の装置により処理する方法が挙げられる。これらの装置をそのまま、あるいは適宜改良して使用することが可能である。

【0079】

以下にトナー製造用装置として一般的に使用できる装置の例を挙げるが、これらに限定されるものではない。表1にはトナー製造用粉碎装置の例を、表2にはトナー製造用分級装置の例を、表3にはトナー製造用篩装置の例を、表4にはトナー製造用混合装置の例を、表5にはトナー製造用混練装置の例を、それぞれ挙げる。

【0080】

【表1】

表1 トナー製造用粉碎装置例

装置名称	製造メーカー
カウンタージェットミル	ホリカワミクロン
ミクロンジェット	ホリカワミクロン
IDS型ミル	日本ニューマチック工業
PJMジェット粉碎機	日本ニューマチック工業
クロスジェットミル	栗本鉄工所
ウルマックス	日曹エンジニアリング
SKジェット・オー・ミル	セイシン企業
クリフトロン	川崎重工業
ターボミル	ターボ工業
イノマイザ	ホリカワミクロン

【0081】

【表2】

表2 トナー製造用分級装置例

装置名称	製造メーカー
クラッシュール	セイシン企業
マイクロクラッシュファイアー	セイシン企業
スぺディッククラッシュファイアー	セイシン企業
ターボクラッシュファイアー	日清エンジニアリング
ミクロンセパレータ	ホリカワミクロン
ターボフレックス(ATP)	ホリカワミクロン
TSPセパレータ	ホリカワミクロン
エルボージェット	日鉄鉱業
デイスパージョンセパレータ	日本ニューマチック工業
YMマイクロカット	安川商事

【0082】

【表 3】

表 3 トナ-製造用篩装置例

装置名称	製造メーカー
ウルトラソニック	晃栄産業
レゾナシーフ°	徳寿工作所
ハイフ°ラソニックシステム	ダルトン
リニクリーン	新東工業
シ°ャイロシフター	徳寿工作所
円形振動篩	メ-カ-多数
ターボ°スクリーナ-	ターボ°工業
ミクロシフター	楨野産業

【0083】

【表 4】

表 4 トナ-製造用混合装置

装置名称	製造メーカー
ヘンシェルミキサ	三井鉱山
ス-パ°-ミキサ	カタ
リホ°コン	大川原製作所
ナウタミサ-	ホリカワミクロン
スパ°イラヒ°ンミキサ	太平洋機工
レーテ°イゲ°ミキサ	マツホ°-
タービ°ユライザ-	ホリカワミクロン
サイクロミックス	ホリカワミクロン

【0084】

【表5】

表5 トナー製造用混練装置例

装置名称	製造メーカー
KRCニーター	栗本鉄工所
バス・コ・ニーター	Buss
TEM形押出機	東芝機械
TEX2軸混練機	日本製鋼所
PCM混練機	池貝鉄工所
3本ロールミル	井上製作所
ミキシングロールミル	井上製作所
ニーター	井上製作所
ニードックス	三井鉱山
MS式加圧型ニーター	森山製作所
ニター・ルター	森山製作所
ハンパリーミキサー	神戸製鋼所

【0085】

本発明のトナーに係る物性の測定方法は以下に示す通りである。後述の実施例もこの方法に基づいている。

【0086】

(1) トナーの誘電率及び誘電正接

4284AプレジジョンLCRメーター（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、1kHz及び1MHzの周波数を校正後、周波数100kHzにおける複素誘電率の測定を行なうことにより得る。

【0087】

(2) トナーの重量平均粒径測定

粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターマルチサイザーを用いて行なう。

測定装置としてはコールターカウンターマルチサイザーII型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及び解析用コンピューターを接続し、電解液は特級または1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。測定法としては上記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、上記コールターカウンターマルチサイザーII型により、アパーチャーとしてトナー粒径を測定するときは、100μmアパーチャーを用いて測定する。トナーの体積、個数を測定して、体積分布と、個数分布とを算出する。それから体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径を求める。

【0088】

(3) トナーの真比重測定

トナーの真比重は、島津製作所（株）製、乾式自動密度計アキュピック1330を用いて測定する。

【0089】

(4) トナーの飽和磁化測定

磁性トナーの飽和磁化の強さは、振動型磁力計VSMP-1-10（東英工業社製）を用いて、25℃の室温にて外部磁場796kA/mで測定する。

【0090】

(5) 磁性体の粒径測定

磁性体の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計（堀場製作所株式会社製を用いて測定する。

【0091】

(6) 結着樹脂の軟化点の測定方法

結着樹脂の軟化点は J I S K 7210 に示される測定方法に則り、降下式フローテスタにより測定される。具体的な測定方法を以下に示す。

降下式フローテスタ（島津製作社製）を用いて 1 cm^3 の試料を昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱しながら、プランジャーにより $1960\text{ N}/\text{m}^2$ ($20\text{ kg}/\text{cm}^2$) の荷重を与え、直径 1 mm 、長さ 1 mm のノズルを押し出すようにし、これによりプランジャー降下量（流れ値）－温度曲線を描き、その S 字曲線の高さを h とするとき、 $h/2$ に対する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

【0092】

(7) トナーの分子量分布測定

GPC によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

40°C のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分 1 ml の流速で流す。試料を THF に溶解後 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ フィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として $0.05\sim 0.6$ 重量％に調整した THF 試料溶液を $50\sim 200\text{ }\mu\text{l}$ 注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 , 2.1×10^3 , 4×10^3 , 1.75×10^4 , 5.1×10^4 , 1.1×10^5 , 3.9×10^5 , 8.6×10^5 , 2×10^6 , 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器には RI（屈折率）検出器を用いる。

【0093】

カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Waters 社製の $\mu\text{-styragel } 500$, 103 , 104 , 105 の組合せや、昭和電工社製の shodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 の組合せが好ましい。

【0094】

(8) 結着樹脂及びトナーのガラス転移温度の測定

示差走査熱量計（DSC 測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いて、ASTM D3418-82 に準じて測定する。

測定試料は $2\sim 10\text{ mg}$ 、好ましくは 5 mg を精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 $30\sim 200^\circ\text{C}$ の間で、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で、常温常湿下で測定を行なう。この昇温過程で、 $40\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲における DSC 曲線のメインピークの吸熱ピークが得られる。この吸熱メインピークの前後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度とする。

【実施例】

【0095】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0096】

(結着樹脂の製造例 1)

【0097】

テレフタル酸

27 mol %

アジピン酸	15mol%
トリメリット酸	6mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	35mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	17mol%

【0098】

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点143℃の樹脂Aを得た。このとき粉碎条件を調整し、平均粒径を200μmとした。

【0099】

次に、

テレフタル酸	24mol%
アジピン酸	16mol%
トリメリット酸	10mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	30mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	20mol%

【0100】

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点98℃の樹脂Bを得た。このとき粉碎条件を調整し、平均粒径を200μmとした。

樹脂A及びBのそれぞれ50質量部をヘンシェルミキサーで混合し、結着樹脂1とした。

【0101】

この結着樹脂1のガラス転移温度は59℃、軟化点は128℃、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を43%含有するものであった。

【0102】

(結着樹脂の製造例2)

【0103】

テレフタル酸	30mol%
ドデセニルコハク酸	12mol%
トリメリット酸	6mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	35mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	17mol%

【0104】

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点143℃の樹脂Cを得た。このとき粉碎条件を調整し、平均粒径を200μmとした。

【0105】

次に、

テレフタル酸	26mol%
ドデセニルコハク酸	10mol%
トリメリット酸	10mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	32mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	22mol%

【0106】

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点98℃の樹脂Dを得た。このとき粉碎条件を調整し、平均粒径が200μmとした。

樹脂Cを70質量部及び樹脂Dを30質量部、ヘンシェルミキサーで混合し、結着樹脂2とした。

【0107】

この結着樹脂2のガラス転移温度は57℃、軟化点は135℃、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を33%含有するものであった。

【0108】

(結着樹脂の製造例3)

【0109】

テレフタル酸	25mol%
フマル酸	10mol%
ドデセニルコハク酸	8mol%
トリメリット酸	6mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	30mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	21mol%

【0110】

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、結着樹脂3を得た。このとき粉碎条件を調整し、平均粒径が200μmとした。

【0111】

この結着樹脂3のガラス転移温度は62℃、軟化点は130℃、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を28%含有するものであった。

【0112】

(結着樹脂の製造例4)

【0113】

テレフタル酸	25mol%
ドデセニルコハク酸	15mol%
トリメリット酸	8mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	32mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	20mol%

【0114】

上記のポリエステルモノマーを4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて130℃の温度で攪

拌しつつ、上記ポリエステル100質量部に対し25質量部の下記に示すビニル系共重合体モノマーを重合開始剤とともに混合したものを滴下ロートから4時間かけて滴下した。

【0115】

スチレン	83質量%
2-エチルヘキシルアクリレート	15質量%
アクリル酸	2質量%

【0116】

これを130℃に保持したまま3時間熟成し、230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し後粉碎し、ポリエステル樹脂成分、ビニル系重合体成分及びポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂成分からなり、軟化点132℃の結着樹脂Eを得た。

【0117】

次に、

テレフタル酸	28mol%
ドデセニルコハク酸	12mol%
トリメリット酸	4mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド2.5mol付加物)	30mol%
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド2.5mol付加物)	26mol%

【0118】

上記のポリエステルモノマーを4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて130℃の温度で攪拌しつつ、上記ポリエステル100質量部に対し25質量部の下記に示すビニル系共重合体モノマー及び重合開始剤とを混合したものを滴下ロートから4時間かけて滴下した。

【0119】

スチレン	83質量%
2-エチルヘキシルアクリレート	15質量%
アクリル酸	2質量%

【0120】

これを130℃に保持したまま3時間熟成し、230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し後粉碎し、ポリエステル樹脂成分、ビニル系重合体成分及びポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂成分からなり、軟化点100℃の結着樹脂Fを得た。

結着樹脂Eを60質量部及び結着樹脂Fを40質量部、ヘンシェルミキサーで混合し、結着樹脂4とした。

【0121】

この結着樹脂4のガラス転移温度は60℃、軟化点は129℃、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を38%含有するものであった。

【0122】

(磁性体製造例1)

Zn/Feの質量比(質量%)が0.5質量%となるように亜鉛を含む第一鉄塩を主成分とする水溶液を調製し、この水溶液に鉄及び亜鉛に対して当量以上の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーのpHを12に維持して80℃で酸化反応を行う。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーに機械的せん断力を加え分散処理を施した後、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行ない磁性体1を得た。

【0123】

得られた磁性体1の平均粒径は0.12 μ m、磁場796kA/mにおける磁気特性は飽和磁化89Am²/kg、残留磁化11Am²/kg、保持力が12kA/mであった。

【0124】

(磁性体製造例 2)

Ti/Fe の質量比 (質量%) が 0.8 質量% となるようにチタンを含む第一鉄塩を主成分とする水溶液を調製し、この水溶液に鉄及び亜鉛に対して当量以上の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーの pH を 12 に維持して 80℃ で酸化反応を行う。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーに機械的せん断力を加え分散処理を施した後、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行ない磁性体 2 を得た。

【0125】

得られた磁性体 2 の平均粒径は 0.25 μm 、磁場 796 kA/m における磁気特性は飽和磁化 82 Am^2/kg 、残留磁化 10 Am^2/kg 、保持力が 12 kA/m であった。

【0126】

(磁性体製造例 3)

磁性体製造例 2 で、酸化反応後マグネタイト粒子を含むスラリーに分散処理を行わず、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行ない磁性体 3 を得た。

得られた磁性体 3 の平均粒径は 0.25 μm 、磁場 796 kA/m における磁気特性は飽和磁化 82 Am^2/kg 、残留磁化 10 Am^2/kg 、保持力が 12 kA/m であった。

【0127】

(磁性体製造例 4)

Si/Fe の質量比 (質量%) が 0.8 質量% となるようにケイ素を含む第一鉄塩を主成分とする水溶液を調製し、この水溶液に鉄及びケイ素に対して当量以上の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーの pH を 12 に維持して 80℃ で酸化反応を行う。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーに機械的せん断力を加え分散処理を施した後、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行ない磁性体 4 を得た。

【0128】

得られた磁性体 4 の平均粒径は 0.08 μm 、磁場 796 kA/m における磁気特性は飽和磁化 86 Am^2/kg 、残留磁化 12 Am^2/kg 、保持力が 12 kA/m であった。

【0129】

(磁性体製造例 5)

第一鉄塩を主成分とする水溶液に鉄に対して当量以上の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーの pH を 12 に維持して 80℃ で酸化反応を行う。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーを、ろ別、洗浄、乾燥、粉碎を行ない磁性体 5 を得た。

【0130】

得られた磁性体 5 の平均粒径は 0.33 μm 、磁場 796 kA/m における磁気特性は飽和磁化 78 Am^2/kg 、残留磁化 8 Am^2/kg 、保持力が 9 kA/m であった。

【0131】

〈実施例 1〉

【0132】

結着樹脂 1	100 質量部
磁性体 1	50 質量部
T-77 (保土ヶ谷化学社製)	2 質量部
ポリエチレンワックス (融点 105℃)	3 質量部
(サゾール社製、C105)	

【0133】

上記の原材料をヘンシェルミキサーで 3 分間混合した後、160℃ に加熱された二軸エクストルーダー PCM-30 で熔融混練し、冷却ベルト (冷却水 15℃) により冷却後、混合物をハンマーミルで粗粉碎した。この粗粉碎物をターボミル (ターボ工業社製) で微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級して磁性トナー粒子を得た。

【0134】

この磁性トナー粒子100質量部に、疎水性乾式シリカ(BET180m²/g)1.2質量部をヘンシェルミキサーにて外部添加し下記表6に示すように重量平均粒径7.0μmの磁性トナー1を得た。

この磁性トナー1のガラス転移温度は59℃、真比重は1.56g/cm³、であった。また100kHzでの誘電率測定より、40℃におけるtanδは6×10⁻³であり、ガラス転移温度±10でのtanδ変化率は0.07であった。また、796kA/mにおける飽和磁化は、28Am²/kgであった。

【0135】

【表6】

	トナー処方			トナー物性						
	樹脂 No	磁性体		トナー粒径 (μm)	T _g ($^{\circ}\text{C}$)	真比重 (g/cm^3)	飽和磁化 (Am^2/kg)	tan δ 変化率	tan δ	誘電率 (pF/m)
		種類	添加量							
磁性トナー-1	1	1	50	7.0	59.0	1.56	28	0.07	6×10^{-3}	35
磁性トナー-2	1	2	50	6.0	59.0	1.56	25	0.11	7×10^{-3}	32
磁性トナー-3	1	3	50	6.0	59.0	1.56	24	0.13	7×10^{-3}	32
磁性トナー-4	1	4	50	6.0	59.0	1.56	26	0.04	5×10^{-3}	38
磁性トナー-5	1	1	30	8.5	59.0	1.34	20	0.18	3×10^{-3}	23
磁性トナー-6	1	1	65	5.5	59.0	1.67	34	0.09	9×10^{-3}	39
磁性トナー-7	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.14	6×10^{-3}	36
磁性トナー-8	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.16	7×10^{-3}	36
磁性トナー-9	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.17	8×10^{-3}	36
磁性トナー-10	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.12	6×10^{-3}	36
磁性トナー-11	2	2	50	7.0	57.0	1.56	24	0.16	7×10^{-3}	36
磁性トナー-12	3	2	50	7.0	62.0	1.56	25	0.19	8×10^{-3}	32
磁性トナー-13	4	2	50	7.0	60.0	1.56	25	0.08	7×10^{-3}	29
比較トナー-1	2	5	50	7.5	57	1.56	23	0.25	8×10^{-3}	34
比較トナー-2	5	2	50	7.5	63	1.5	25	0.31	1×10^{-2}	19
比較トナー-3	3	2	75	4.8	62	1.72	34	0.08	9×10^{-3}	46
比較トナー-4	3	2	20	9.5	62	1.28	14	0.42	2×10^{-3}	14

【0136】

(磁性トナーの評価)

市販のキヤノン製デジタル複写機IR6010を使用し、プロセススピードを265 m/sから320 mm/sとし、A4横サイズを1分間に75枚通紙できるように改造を行った。この改造により、連続通紙を行なった場合、機内温度、及び現像器近傍温度はともに上がりやすい条件となっている。この状態で本発明のトナー1を用いて、低温低湿環境（温度15℃、湿度10%）において10万枚の通紙耐久試験を行った。その後、高温

高湿環境（温度30℃、湿度80％）において、さらに10万枚の通紙耐久試験を行なった。原稿は画像比率5％のチャートを使用した。画像に関する評価を以下のようにして行なった。

【0137】

(画像評価)

1. 画像濃度

画像濃度はマクベス濃度計（マクベス社製）でSPIフィルターを使用して、チャートの5mm丸（1.1濃度）の反射濃度を低温低湿環境での耐久試験前後及び高温高湿環境での耐久試験前後で比較し、濃度安定性を評価した。

【0138】

2. デジタル画像の鮮鋭さ

ライン及び文字を含む原稿を使用し、低温低湿環境及び高温高湿環境での耐久試験後の画像を目視及び拡大顕微鏡を使用して、以下の基準で評価した。

【0139】

◎ : 文字画像及びライン画像ともに、細部まで忠実に再現している
○ : 細部に多少の乱れまたは飛び散りが生じているが、目視では問題ないレベルである

△ : 目視でも乱れや飛び散りがわかるレベルである

× : 乱れ、飛び散りが多数発生し、原稿を再現していない

【0140】

また定着時での画像劣化、トナーの消費量測定、及び定着性評価を以下のようにして行なった。

【0141】

(定着時での画像劣化)

通紙耐久の初期、潜像担持体及びトナー担持体間の電位差を調整し、定着前画像で幅150μmの画像を得る。この画像をIR6010の定着器を取り外した外部電源及び外部駆動を取り付けた外部定着器で定着させ、定着後のライン幅の変化率を以下の基準で判断した。

【0142】

◎ : 変化率5％以下であり、画像の劣化がほとんど見られない
○ : 変化率が5～10％であり、画像の劣化は目視では確認されない
△ : 変化率が10～20％であり、画像の劣化が目視で確認できる
× : 変化率が20％以上であり、画像の劣化が激しい

【0143】

(トナー消費量)

画出し試験において、初期の現像器重量と2000枚出力後の現像器重量から下記式（4）にて求めた。

【数4】

$$(\text{トナー消費量}) = \{ (\text{初期の現像器重量}) - (\text{2000枚出力後の現像器重量}) \} / 2000 \quad (4)$$

【0144】

(定着性評価)

低温（15℃）低湿（10％）環境にIR6010を設置し、安定化電源により入力電圧を100Vから80Vとした。この状態で画像比率5％の原稿（A3サイズ）を1000枚連続通紙を行なった。入力電圧の低下に伴い、連続通紙により定着ローラ温度が下がる条件で、定着性を以下の基準で判断した。

【0145】

◎ : 1000枚通紙中、全くオフセットが見られない

- : 800～1000枚の間で軽微なオフセットが見られる
 △ : 500枚～800枚の間でオフセットが見られる
 × : 500枚通紙までにオフセットが見られる

【0146】

各評価の結果を表7に示す。その結果表7に示すように良好な結果が得られた。

【表7】

		耐久現像性評価結果						定着時の 画像劣化	トナー消費量 (mg/枚)	定着性
		低温低温環境			高温高湿環境					
		初期	10万枚後	鮮鋭さ	初期	10万枚後	鮮鋭さ			
実施例1	磁性トナー-1	1.40	1.39	◎	1.39	1.37	◎	◎	35	○
実施例2	磁性トナー-2	1.41	1.38	◎	1.38	1.35	○	○	38	○
実施例3	磁性トナー-3	1.41	1.39	◎	1.39	1.35	○	○	40	○
実施例4	磁性トナー-4	1.39	1.38	◎	1.38	1.37	◎	◎	34	○
実施例5	磁性トナー-5	1.36	1.35	○	1.35	1.34	○	◎	29	◎
実施例6	磁性トナー-6	1.42	1.41	◎	1.41	1.39	◎	△	43	△
実施例7	磁性トナー-7	1.39	1.37	◎	1.37	1.34	○	○	38	○
実施例8	磁性トナー-8	1.38	1.37	○	1.37	1.33	○	○	38	○
実施例9	磁性トナー-9	1.38	1.36	○	1.36	1.33	○	○	38	○
実施例10	磁性トナー-10	1.39	1.37	◎	1.37	1.35	○	○	35	○
実施例11	磁性トナー-11	1.38	1.37	○	1.37	1.35	○	○	38	○
実施例12	磁性トナー-12	1.36	1.34	○	1.34	1.31	△	△	40	△
実施例13	磁トナー-13	1.42	1.41	◎	1.41	1.4	◎	◎	35	○
比較例1	比較トナー-1	1.40	1.38	○	1.38	1.31	△	×	46	○
比較例2	比較トナー-2	1.35	1.30	△	1.30	1.24	△	×	44	△
比較例3	比較トナー-3	1.42	1.40	◎	1.40	1.34	○	×	50	×
比較例4	比較トナー-4	1.37	1.34	△	1.34	1.3	×	△	33	◎

【0147】

〈実施例2～7〉

実施例1において結着樹脂及び磁性体の種類、添加量、トナー粒径を表6に示すとおりに変更した以外は、上記実施例1と同様の方法を用いて表6に示す磁性トナー2～7を得た。

得られた各磁性トナー2～7について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

【0148】

〈実施例8〉

実施例7において、トナー製造時の原料混合時間を3分から1分に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー8を得た。

得られた磁性トナー8について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

【0149】

〈実施例9〉

実施例7において、トナー製造時の混練温度を160℃から130℃に変更した以外は実施例7と同様の方法を用いて磁性トナー9を得た。

得られた磁性トナー9について、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、表7に示すような結果が得られた。

【0150】

〈実施例 10〉

実施例 7 において、熔融混練後、冷却ベルトの水温を 10℃に変更した以外は実施例 7 と同様の方法を用いて磁性トナー 10 を得た。

得られた磁性トナー 10 について、上記実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、表 7 に示すような結果が得られた。

【0151】

〈実施例 11〉

実施例 7 において、使用する結着樹脂の粉碎粒度を 200 μm から 400 μm に変更した以外は実施例 7 と同様の方法を用いて磁性トナー 11 を得た。

得られた磁性トナー 11 について、上記実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、表 7 に示すような結果が得られた。

【0152】

〈実施例 12〉

実施例 7 において、使用する結着樹脂を結着樹脂 3 に変更した以外は実施例 7 と同様の方法を用いて磁性トナー 12 を得た。

得られた磁性トナー 12 について、上記実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、表 7 に示すような結果が得られた。

【0153】

〈実施例 13〉

実施例 7 において、使用する結着樹脂を結着樹脂 4 に変更した以外は実施例 7 と同様の方法を用いて磁性トナー 13 を得た。

得られた磁性トナー 13 について、上記実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、表 7 に示すような良好な結果が得られた。

【0154】

〈比較例 1〉

【0155】

結着樹脂 2	100 質量部
磁性体 5	50 質量部
T-77 (保土ヶ谷化学社製)	2 質量部
ポリエチレンワックス (融点 105℃)	5 質量部
(サゾール社製、C105)	

【0156】

上記の原材料をヘンシェルミキサーで 1 分間混合した後、130℃に加熱された二軸エクストルーダー PCM-30 で熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。この粗粉碎物をターボミル (ターボ工業社製) で微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級して磁性トナー粒子を得た。

【0157】

この磁性トナー粒子 100 質量部に、疎水性乾式シリカ (BET 180 m² / g) 1.2 質量部をヘンシェルミキサーにて外部添加し表 6 に示すように重量平均粒径 7.5 μm の比較トナー 1 を得た。

得られた比較用トナー 1 について、上記実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、表 7 に示すような結果が得られた。

【0158】

〈比較例 2〉

比較例 1 において使用する樹脂をスチレン-ブチルアクリレート共重合体に変更し、磁性体 2 に変更した以外は実施例 1 と同様の方法を用いて表 6 に示す比較用トナー 2 を得た。

得られた比較用トナー 2 について、上記実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、表 7 に示すような結果が得られた。

【0159】

〈比較例 3～4〉

比較例 1 において結着樹脂及び磁性体の種類、添加量、トナー粒径を表 6 に示すとおりに変更した以外は、上記比較例 1 と同様の方法を用いて表 6 に示す比較トナー 3～4 を得た。

【0160】

得られた各比較トナー 3～4 について、上記実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、表 7 に示すような結果が得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 使用環境によらず安定した画像濃度が得られる磁性トナーであり、低温定着性に優れ、定着時での画像劣化が少なく、高着色力で、トナー消費量も少ない磁性トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂及び磁性体を含む磁性トナーにおいて、該結着樹脂がポリエステルユニットを含有しており、該トナーの重量平均粒径が $5.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ であり、該トナーの真比重が $1.3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ であり、該トナーの磁場 796 kA/m における飽和磁化が $20 \sim 35 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、該トナーの 100 kHz における温度に依存した誘電正接 $(\tan \delta)$ が、 $(\tan \delta_H - \tan \delta_L) / \tan \delta_L \leq 0.20$ を満足する磁性トナー。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 2 5 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社